

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-75030

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月20日

B 01 J 2/06

6865-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 球状セラミックス粒子の製法

⑮ 特 願 昭62-230748

⑯ 出 願 昭62(1987)9月14日

⑰ 発 明 者 澄 田 政 哉 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内⑱ 発 明 者 柿 沼 み ゆ き 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社
内

⑲ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 三 浦 邦 夫

明 細 書

1. 発明の名称

球状セラミックス粒子の製法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス粉末を高分子樹脂の外殻で包み込んで球状粒子を形成し、この球状粒子の前記外殻を完全燃焼除去することによって球状セラミックス粒子を得ることを特徴とする球状セラミックス粒子の製法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、水系セラミックススラリーを非水溶性高分子樹脂の疎水系溶媒溶液(以下「油相」という)に注入して前記セラミックススラリーが前記油相中に球状となって分散したW/O型エマルジョンを形成する工程と、このW/O型エマルジョンを水相に注入して前記セラミックススラリーが前記油相に包まれて前記水相中に分散したW/O/W型エマルジョンを形成する工程と、前記油相を固化させて前記油相に包まれた前記セラミックススラリーを球状粒子として取出す工程と、前記油相を完全燃焼除去させて

前記セラミックスの球状粒子を取出す工程とを含む球状セラミックス粒子の製法。

(3) 特許請求の範囲第2項において、前記セラミックススラリーがリン酸カルシウムスラリーである球状セラミックス粒子の製法。

(4) 特許請求の範囲第2項または第3項において、前記水系セラミックススラリーを、セラミックス粉末に水を加え、ボールミルで粉碎した後、乳化剤を加えることにより調製する球状セラミックス粒子の製法。

(5) 特許請求の範囲第2～4項のいずれかにおいて、前記水系セラミックススラリーの固形分濃度が7～35w/v%である球状セラミックス粒子の製法。

(6) 特許請求の範囲第2～5項のいずれかにおいて、前記油相中の前記非水溶性高分子樹脂の濃度が5～25w/v%である球状セラミックス粒子の製法。

3. 発明の詳細な説明

「技術分野」

本発明は、球状セラミックス粒子の製法に關し、特に骨補填剤、液体クロマトグラフィー用充填剤として好適なリン酸カルシウム系の球状セラミックス粒子の製法に關する。

「従来技術およびその問題点」

リン酸カルシウム、その中でも特に水酸アパタイトは、骨補填材などの生体材料あるいは液体クロマトグラフィー用充填剤として注目されており、既に製品化されているものもある。

従来、液体クロマトグラフィー用充填剤に用いられていた水酸アパタイトは、破砕型不定形状のものだけであつたが、近年、球状の水酸アパタイト粒子を用いたものが開発され、従来の破砕型粒子には見られなかった高分離能、耐久性が確認されている。しかし、液体クロマトグラフィーにおいて高流速を得たい場合には、充填剤粒子をより大きくする必要があつた。

一方、生体埋入用水酸アパタイト粒子として現在市販されているものは、粒径数100 μm であつて、いずれも破砕型不定形状であり、骨内に埋入

した場合には問題がないと思われるが、粘膜等の軟組織に対してはエッジで傷がつくことが危惧されている。

ところで、球状粒子の造粒法としては、噴霧乾燥造粒、高速攪拌造粒が一般的である。噴霧乾燥造粒で得られる粒子は真球に近く、現在市販されている液体クロマトグラフィー用球状水酸アパタイト粒子は、ほとんどがこの方法で製造されているが、粒径を大きくするには塔径を大きくしなければならず、100 μm 以上の粒子を得るには巨大な装置が必要となってくる。

一方、高速攪拌造粒は、比較的小型の装置で100 μm 以上の粒子が得られる特徴があるが、水酸アパタイトなどに関しては、その特異な粉体物性（主に水分の吸着特性）のために、真球に近い粒子を得ることは困難であつた。

「発明の目的」

本発明の目的は、小規模な装置でも比較的大きな粒径のものが製造でき、粉体物性に影響されることもなく、従来の方法よりも真球に近い形状に

造粒できるようにした球状セラミックス粒子の製法を提供することにある。

「発明の構成」

本発明による球状セラミックス粒子の製法は、セラミックス粉末を高分子樹脂の外殻で包み込んで球状粒子を形成し、この球状粒子の前記外殻を完全燃焼除去することによって球状セラミックス粒子を得ることを特徴とする。

このように、本発明は、セラミックス粉末を高分子樹脂の外殻で包み込んで球状粒子を形成し、その後、この外殻を完全燃焼除去するという、従来ない全く新規なセラミックスの造粒方法を提供するものである。この場合、セラミックス粉末を高分子樹脂の外殻で包み込んで球状粒子を形成する方法としては、各種の方法が採用可能であるが、その好ましい一例を挙げれば次のような方法が採用できる。

すなわち、本発明の製法の好ましい態様によれば、水系セラミックススラリーを非水溶性高分子樹脂の疎水系溶媒溶液（以下「油相」という）に

注入して前記セラミックススラリーが前記油相中に球状となって分散したW/O型エマルジョンを形成する工程と、このW/O型エマルジョンを水相に注入して前記セラミックススラリーが前記油相に包まれて前記水相中に分散したW/O/W型エマルジョンを形成する工程と、前記油相を固化させて前記油相で包まれた前記セラミックススラリーを球状粒子として取出す工程と、前記油相を完全燃焼除去させて前記セラミックスの球状粒子を取出す工程とを含む製法である。

一般に疎水性（親油性）の物質は、水系溶媒中で攪拌すると、真球状の液滴（油滴）を形成し、同様に親水性の物質は、疎水系溶媒中で攪拌すると真球状の液滴（水滴）を形成する。また、真球状の水滴の存在する疎水系溶媒を水系溶媒中に注入し、攪拌すると、外殻が疎水性の物質になり内部に水系溶媒がとりこまれた、いわゆるW/O/W型エマルジョンが生成する。

本発明の製法は、疎水性物質として非水溶性高分子樹脂の疎水系溶媒溶液（以下、「油相」とい

う)を用い、この油相中に水系セラミックススラリーを水滴の如く球状粒子として分散させたW/O型エマルジョンを形成し、さらにこのエマルジョンを水系溶媒中に注入して外殻が上記油相で包まれた水系セラミックススラリーの球状粒子が分散するW/O/W型エマルジョンを形成する。こうしてセラミックススラリーの外殻を油相で包んだ球状粒子が形成され、この状態で油相中の高分子樹脂を固化させることにより、外殻を高分子樹脂で囲まれ、内部にセラミックススラリーが充填された球状粒子を取出することができる。そして、この球状粒子の外殻の高分子樹脂を完全燃焼して除去することにより、球状のセラミックスを得ることができる。

本発明で用いる非水溶性高分子樹脂としては、ポリスチレン、PMMAなどが挙げられる。また、この高分子樹脂を溶解させる疎水系溶媒としては、ジクロロメタン、トリクロロエチレンなどが挙げられる。上記高分子樹脂を上記疎水系溶媒に溶かしてなる油相中の高分子樹脂の濃度は、5～25

たリン酸カルシウムに水を加えボールミル中で粉碎ならびに混合した後、乳化剤を加えることによって調製することができる。水系セラミックススラリー中の固形分濃度は、7～35w/v%が好ましく、7w/v%未満では、中に入るセラミックス粉末の量が少ないため生成物が球状にならず、35w/v%を超えると、スラリーの粘度が高すぎるため攪拌が困難であり、W/O/W型エマルジョンを生成することが困難となる。

このようにして調製した水系セラミックススラリーを油相に注入、攪拌することによって、セラミックススラリーからなる球状の水滴を含んだ油相、すなわちW/O型エマルジョンが生成する。

さらに、このW/O型エマルジョンを水系溶媒からなる水相中に注入、攪拌することによって、油相に包まれた球状のセラミックススラリーが水相中に分散したW/O/W型エマルジョンが生成する。この場合、上記の水相中には、前記と同様な理由から乳化剤が添加されていることが好ましい。

この状態で、セラミックススラリーの外殻の油

w/v%とすることが好ましい。高分子樹脂の濃度が5w/v%未満では、疎水系溶媒を揮発させたときに内部のセラミックススラリーを十分に保形できる高分子樹脂膜を形成することが困難となり、高分子樹脂の濃度が25w/v%を超えると、油相の粘度が高まるため、水系セラミックススラリーを注入して攪拌したときに、W/O型エマルジョンを形成することが困難となる。

水系セラミックススラリーは、セラミックス粉末を水などの親水性の溶媒に分散させて調製することができる。この場合、骨補填材、液体クロマトグラフィー用充填剤などの用途においては、リン酸カルシウム系のセラミックス粉末を使用することが特に好ましい。また、スラリーの調製に際しては、例えばゼラチンなどの乳化剤を添加することが好ましい。乳化剤の添加により、水系セラミックススラリーを油相に注入し、攪拌したときに良好なW/O型エマルジョンを形成することができる。リン酸カルシウムを用いたスラリーの調製例を挙げると、任意の乾燥方法によって粉末化し

相から溶媒を揮発させ、高分子樹脂を固化させることにより、中にセラミックスがつまった堅い球状粒子を取出することができる。この際、溶媒を揮発させる温度は、30～40℃が好ましく、30℃未満では溶媒の揮発に長時間を要し、40℃を超えると、外殻の高分子樹脂が軟化、変形する虞れがある。

そして、得られた粒子の外殻を加熱分解し、完全燃焼させて、セラミックスの球状粒子を得ることができる。この加熱は、例えば電気炉に入れて行なうことができ、その際の温度は、300℃以上とすることが好ましく、300℃未満では、有機分が残存する虞れがある。

このようにして得られた球状のセラミックス粒子は、さらに焼成するか、あるいはこのまま焼成することなく、例えば骨補填材などの生体埋入材料や、液体クロマトグラフィー用充填剤などとして用いることができる。

「発明の実施例」

実施例I

公知の方法にて湿式合成した水酸アバタイトを噴霧乾燥した粉体を水酸アバタイトの原料粉体とした。この粉体50gに水200gを加え、ボールミルにて約7日間粉砕して、水酸アバタイトスラリーを調製し、この水酸アバタイトスラリー20ml中に乳化剤としてゼラチン0.2gを加熱溶解した。

一方、ポリスチレン(分子量約40万)3gをジクロロメタン30mlに溶解した。このポリスチレン溶液に、前述のゼラチンを溶解した水酸アバタイトスラリー20mlを少量ずつ注入しながら、プロペラ攪拌器で激しく攪拌し、W/O型エマルジョンを生成させた。

別に水200mlに乳化剤としてゼラチン2gを加熱溶解し、ヒーターで液温を約37℃に保った。このゼラチン水溶液にW/O型エマルジョンを一度に注入してプロペラ攪拌器で約20秒間激しく攪拌し、W/O/W型エマルジョンを生成させた。

そして、W/O/W型エマルジョンの液温を30~37℃に保ちながら約3時間ゆるやかに攪拌し、ジクロロメタンを揮発させた。ジクロロメタンを揮発

させた。

別に水200mlに乳化剤としてゼラチン2gを加熱溶解し、ヒーターで液温を約37℃に保った。このゼラチン溶液に、上記のW/O型エマルジョンを一度に注入してプロペラ攪拌器で約20秒間激しく攪拌し、W/O/W型エマルジョンを生成させた。

W/O/W型エマルジョンの液温を30~37℃に保ちながら、約3時間ゆるやかに攪拌し、ジクロロメタンを揮発させた。ジクロロメタンを揮発させた後、生成した球状粒子を50、100、200、500 μ mのふるいを用いて分級し、乾燥させた。ここで得られた球状粒子は、上記の粒度でそれぞれ0.3g、0.32g、0.77g、0.15gであった。これらの粒子を電気炉中で700℃で約1時間加熱し、球状の水酸アバタイト粒子を得た。

比較例

公知の方法で湿式合成した水酸アバタイトスラリーを噴霧乾燥したものを原料粉末とし、高速攪拌造粒を行なった結果を次表に示す。

させた後、生成した球状粒子を100、200、500 μ mのふるいを用いて分級し、乾燥させた。ここで得られた球状粒子は、上記の粒度でそれぞれ0.175g、1.215g、1.245gであった。これらの粒子を電気炉中で700℃で約1時間加熱し、球状の水酸アバタイト粒子を得た。第1図は、こうして得られた径約200 μ mの水酸アバタイト粒子を示す100倍の光学顕微鏡写真である。

実施例2

公知の方法にて湿式合成した水酸アバタイトを噴霧乾燥した粉体を水酸アバタイトの原料粉体とした。この粉体50gに水200gを加え、ボールミルにて約7日間粉砕して水酸アバタイトスラリーを調製し、このスラリー20ml中に乳化剤としてゼラチン3gを加熱溶解した。

ポリスチレン(分子量約40万)5.4gをジクロロメタン30mlに溶解した。このポリスチレン溶液に前述のゼラチンを溶解した水酸アバタイトスラリー20mlを少量ずつ注入しながら、プロペラ攪拌器で激しく攪拌し、W/O型エマルジョンを生成さ

表

実験番号	1	2
原料粉末仕込み量(kg)	2	1.5
バインダー	2%ポリビニルアルコール水溶液65%(粉末に対して)	2%ポリビニルアルコール水溶液60%(粉末に対して)
結果	湿っているが造粒されていない。	回転羽根への付着により負荷が大きくなり攪拌不能におちいる。造粒されていない。

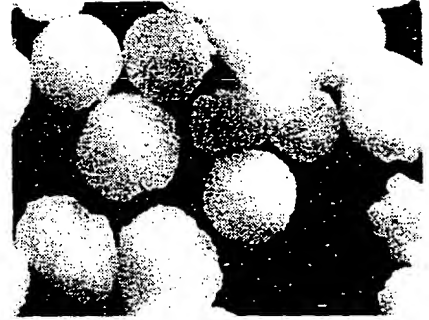
「発明の効果」

以上説明したように、本発明によれば、水系セラミックススラリーを非水溶性高分子樹脂を含む疎水系溶媒溶液に注入してW/O型エマルジョンを形成し、このW/O型エマルジョンを水相に注入してW/O/W型エマルジョンを形成し、その状態で上記高分子樹脂を固化させて外殻が高分子樹脂で包まれたセラミックススラリーの球状粒子を取り出し、この球状粒子の外殻を完全燃焼除去して球状

セラミックス粒子を得るようにしたので、小規模な製造装置で従来は困難とされていた大きな粒径のものを製造でき、しかも従来の方法に比べてより真球に近い粒子を製造することができる。こうして得られた球状セラミックス粒子は、骨補填材などの生体埋入材料や、液体クロマトグラフィー用充填剤などとしての用途が期待される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で得られた水酸アパタイト粒子を示す100倍の光学顕微鏡写真である。



第1図

特許出願人 旭光学工業株式会社
代理人 弁理士 三浦邦夫
同 弁理士 苅山善美

手続補正書(自発)

昭和63年 9月20日

特許庁長官 小川邦夫 殿



1. 事件の表示

昭和62年特許願第230748号

2. 発明の名称

球状セラミックス粒子の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都板橋区前野町2丁目36番9号
名称 (052) 旭光学工業株式会社
代表者 松本 徹

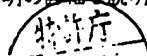
4. 代理人

住所 〒102 東京都千代田区四番町3番地10
四番町ハイツ501号 電話 03(234)0290
氏名 (8328) 弁理士 三浦邦夫



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第5頁の5行目、9行目及び13行目の「セラミックス粉末」を「セラミックススラリー」に補正する。

以上

補正後の特許請求の範囲
を記載した書面
(特願昭62-230748号)

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックススラリーを高分子樹脂の外殻で包み込んで球状粒子を形成し、この球状粒子の前記外殻を完全燃焼除去することによって球状セラミックス粒子を得ることを特徴とする球状セラミックス粒子の製法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、水系セラミックススラリーを非水溶性高分子樹脂の疎水系溶媒溶液（以下「油相」という）に注入して前記セラミックススラリーが前記油相中に球状となって分散したW/O型エマルジョンを形成する工程と、このW/O型エマルジョンを水相に注入して前記セラミックススラリーが前記油相に包まれて前記水相中に分散したW/O/W型エマルジョンを形成する工程と、前記油相を固化させて前記油相で包まれた前記セラミックススラリーを球状粒子とし

て取出す工程と、前記油相を完全燃焼除去させて前記セラミックスの球状粒子を取出す工程とを含む球状セラミックス粒子の製法。

(3) 特許請求の範囲第2項において、前記セラミックススラリーがリン酸カリシウムスラリーである球状セラミックス粒子の製法。

(4) 特許請求の範囲第2項または第3項において、前記水系セラミックススラリーを、セラミックス粉末に水を加え、ボールミルで粉砕した後、乳化剤を加えることにより調整する球状セラミックス粒子の製法。

(5) 特許請求の範囲第2～4項のいずれかにおいて、前記水系セラミックススラリーの固形分濃度が1～35w/v%である球状セラミックス粒子の製法。

(6) 特許請求の範囲第2～5項のいずれかにおいて、前記油相中の前記非水溶性高分子樹脂の濃度が5～25w/v%である球状セラミックス粒子の製法。